

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-10652

⑤ Int.Cl.⁴

G 03 G 5/06

識別記号

庁内整理番号

7381-2H

④ 公開 昭和62年(1987)1月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 感光体

⑰ 特 願 昭60-150933

⑱ 出 願 昭60(1985)7月8日

⑲ 発 明 者 植 田 秀 昭 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタ
カメラ株式会社内⑲ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル
社

明 細 書

1. 発明の名称

感 光 体

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式〔I〕で表わされるブタジエン化合物を含有することを特徴とする感光体：

一般式： $Ar_1-CH=CH-CH=CH-Ar_2$ 〔I〕

〔式中 Ar_1, Ar_2 は置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、または置換基を有してもよい縮合多環式基を示す。〕

(2) 前期感光体は電荷発生層と電荷輸送層を積層してなり、前記電荷輸送層は、前記一般式〔I〕で表わされるブタジエン化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の感光体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はブタジエン化合物を電荷移動剤として用いた感光体に関する。

従来の技術と問題点

従来、感光体においては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電体を主成分とする感光層を有するものが広く知られている。これらの光導電性材料は、暗所で適当な電位に帯電でき且つ電荷の逸散が^少なくまた光照射によって速かに電荷が逸散できるなど数多くの利点を持っている。しかしその反面セレン系感光体では、製造する条件が難しく、製造に費用がかかり、熱や機械的な衝撃に弱いため取り扱いに注意を要し、また硫化カドミウム系及び酸化亜鉛感光体は、多湿の環境下で安定した感度が得られず繰り返し特性が安定していない等の欠点がある。

一方有機光導電性化合物としては、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン等が知られている。これらのポリマーは前述の無機系光導電材料に比べて成膜性、軽量性等の点で優れているが、未だ十分感度及び耐刷性において満足できるものではない。

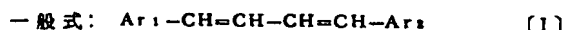
これに対し低分子の有機光導電性物質の場合、適当なバインダー樹脂を選択することにより、被

膜の物性あるいは電子写真特性をある程度制御することができる点では好ましいものであるが、未だに十分な感度を得られておらず、また繰り返し荷電および露光を行ったときの安定性など改善すべき点がある。例えば特開昭54-59143号公報、特開昭55-46760号公報、特開昭57-204549号公報に記載されているヒドラゾン化合物は、初期の感度、残留電位特性は比較的良好であるが繰り返し使用した場合に感度が低下し、耐久性に劣るという欠点を有する。

発明が解決するための手段

本発明の要旨は下記一般式(1)で表わされるブタジエン化合物を含有する感光体を特徴とする。

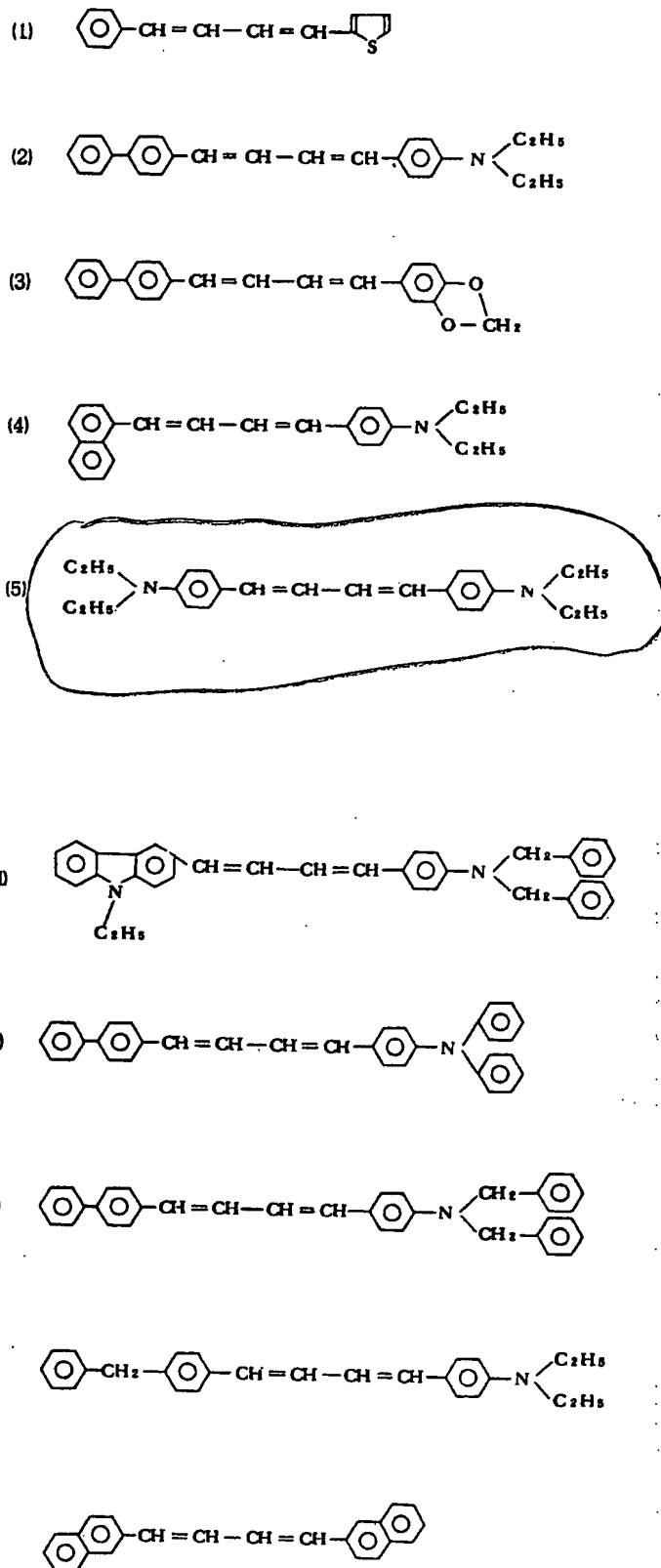
具体的には機能分離型の積層感光体にあつては電荷輸送層に、機能兼用型の単層感光体にあつては光導電層に下記一般式(1)で表わされるブタジエン化合物を含有する。

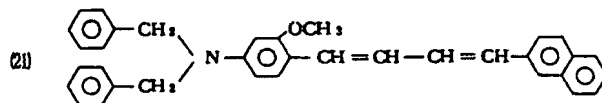
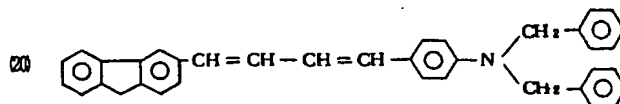
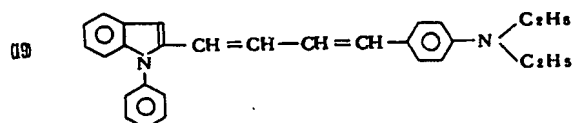
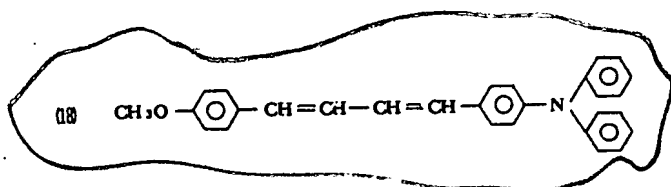
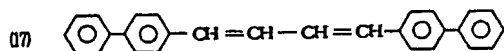
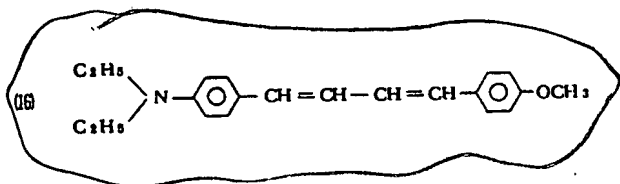


[Ar₁, Ar₂ は置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい芳香族複素環基または置換

基を有してもよい縮合多環式基を示す。]

具体例としては、

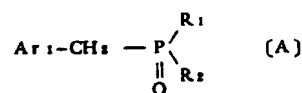




等があげられる。

本発明一般式〔I〕で表わされるブタジエン化合物は公知の方法により容易に製造することができ、2種の製造方法を例示する。

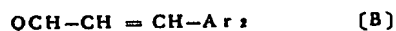
製造例1. 下記一般式〔A〕：



〔式中 Ar₁ は〔I〕と同意義であり、R₁, R₂ はホ

スホニウム塩を形成するアルキル基、シクロアルキル基、アラルアルキル基、アリール基を示す。特にシクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、低級アルキル基が好ましい。〕

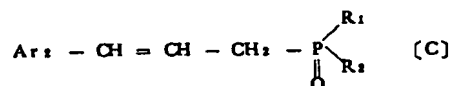
で表わされる燐化合物を下記一般式〔B〕：



〔式中 Ar₂ は〔I〕と同意義である。〕

で表わされるアクロレイン化合物と縮合させる。

製造例2. 下記一般式〔C〕：



〔式中 Ar₂, R₁, R₂ は〔A〕と同意義である。〕

で表わされる燐化合物を下記一般式〔D〕：



〔式中 Ar₁ は〔I〕と同意義である。〕

で表わされるアルデヒドと反応させる。

上記製造例1, 2における上記一般式〔B〕で表わされるアクロレイン化合物、上記一般式〔C〕で表わされる燐化合物はそれ自体 Horner-Emsworth 反応によって

製造することができる。また反応溶媒としては不活性溶剤、例えば炭化水素類、アルコール類、エーテル類が良好で、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。中でも極性溶媒、例えばN, N-ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドが好適である。

縮合剤としては苛性ソーダ、苛性カリ、ナトリウムアミド水素化ナトリウム及びナトリウムメチラート、カリウム-tert-ブトキシドなどのアルコールが用いられる。反応温度は、使用する溶媒の縮合剤に対する安定性、縮合成分の反応性、縮合剤の反応性によって、約0℃～約100℃まで広範囲に選択することが出来好ましくは10℃～80℃である。

又、本発明によって使用する化合物は、リン化合物(A)(C)の代わりに対応する第4ホスホニウム塩、例えばトリフェニルホスホニウム塩を使用しWittigの方法によりホスホリレンの段階を経てアルデヒド(B)(D)と縮合することによっても得られる。これらのブタジエン化合物は単独で用いても混合して用いてもよい。

本発明のブタジエン化合物は、主として電荷輸送材料としての機能を果たすものであるが、電子写真製版等比較的強い光を使用する分野では増感剤と共に使用して、光導電性材料として機能させることもできる。通常の電子写真複写では銅フタロシアニン等の光導電性物質(電荷発生物質)と共に使用する。

本発明のブタジエン化合物を用いた電子写真感光体の構成例を第1図から第5図に模式的に示す。

第1図は、基体(1)上に光導電性材料(3)と電荷輸送材料(2)を結着剤に配合した感光層(4)が形成された感光体であり、電荷輸送材料として本発明のブタジエン化合物が用いられている。

分離型としてもよい。

本発明の電子写真用感光体は、一般式(1)で表わされるブタジエン化合物をバインダーと共に適当な溶剤中に溶解あるいは分散し、必要に応じ光導電性材料と電子吸引性化合物、あるいは増感染料、その他の顔料を添加して得られる塗布液を導電性基体上に塗布、乾燥し、通常 $5\sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $6\sim 20\mu\text{m}$ の膜厚の感光層を形成させることにより製造することができる。

具体的には導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を積層^{して}する機能分離型有機感光体は、導電性支持体上に電荷発生材料を真空蒸着するか、適当な溶剤もしくは必要があれば、バインダー樹脂を溶解させた溶液中に分散させて作製した塗布液を塗布、乾燥して電荷発生層を形成しその上に電荷輸送材料としてブタジエン化合物とバインダー樹脂とを適当な溶剤に溶解させた溶液を塗布乾燥し電荷輸送層を形成して得られる。このときの電荷発生層の厚みは $4\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下であり、電荷輸送層の厚みは $3\sim 30\mu\text{m}$ 、好ま

しくは $5\sim 20\mu\text{m}$ がよい。電荷輸送層中のブタジエン化合物の割合はバインダー樹脂1重量部に対し $0.02\sim 2$ 重量部、好ましくは $0.03\sim 1.3$ 重量部とするのが好適である。また、他の電荷輸送材料を組み合わせてもよい。それ自身バインダーとして使用できる高分子電荷輸送材料の場合は、他のバインダーを使用しなくてもよい。

第2図は、感光層として電荷発生層(6)と電荷輸送層(5)を有する機能分離型感光体であり、電荷発生層(6)の表面に電荷輸送層(5)が形成されている。電荷輸送層(5)中に本発明のブタジエン化合物が配合されている。

第3図は、第2図と同様電荷発生層(6)と電荷輸送層(5)を有する機能分離型感光体であるが、第2図とは逆に電荷輸送層(5)の表面に電荷発生層が形成されている。

第4図は、第1図の感光体の表面にさらに表面保護層(7)を設けたものであり、感光層(4)は電荷発生層(6)の電荷輸送層(5)に分離した機能分離型としてもよい。

第5図は、基体(1)と感光層(4)の間に中間層(8)を設けたものであり、中間層(8)は接着性の改善、塗工性の向上、基体の保護、基体からの光導電層への電荷注入性改善のために設けることができる。中間層としては、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、カゼイン等を用いるとよい。この態様の感光体も感光層を機能

分離型としてもよい。電荷発生材料として用いられるものとしては、ビスアゾ系顔料、トリアリールメタン系染料、チアジン系染料、オキサジン系染料、キサンテン系染料、シアニン系色素、スチリル系色素、ピリリウム系染料、アゾ系顔料、キアクリドン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノロン系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料、インダスロン系顔料、スクアリリウム系顔料、フタロシアニン系顔料等の有機物質やセレン、セレン・テルル、セレン・ヒ素、硫化カドミウム、アモルファスシリコン等の無機物質があげられる。以上のように本発明ブタジエン化合物は、これ以外にも、光を吸収し極めて高い効率で電荷担体を発生する材料で

あれば、いずれの材料であっても組み合わせることができる。

バインダーとして使用できるものは、電気絶縁性であるそれ自体公知の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂や光硬化性樹脂、また、光導電性樹脂も全て使用することができる。適当なバインダー樹脂の例は、これに限定されるものではないが、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、ステレンブタジエンブロック共重合体、ポリアリレート、ポリカーボネート、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、セルロースエステル、ポリイミド、スチロール樹脂等の熱可塑性結着剤；エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化結着剤；光硬化性樹脂；ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン等の光導電性樹脂等である。これらは単独で、または

部に対し、0.01～2重量部、好ましくは0.02～1.2重量部が好適である。また、それ自身バインダーとして使用できるポリビニルカルバゾールなどの高分子光導電体と併用してもよい。また、他の電荷輸送材料と組み合わせてもよい。光導電性材料としては上記電荷発生材料を、バインダー樹脂としては上記バインダー樹脂を用いる。

本発明の感光体はバインダーとともに、ハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタレン、ジブチルフタレート、0-ターフェニルなどの可塑剤や、クロラニル、テトラシアノエチレン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、5,6-ジシアノベンゾキノ、テトラシアノキノジメタン、テトラクロル無水フタル酸、3,5-ジニトロ安息香酸等の電子吸引性増感剤、メチルバイオレット、ローダミンB、シアニン染料、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等の増感剤を使用してもよい。また必要に応じて接着層、中間層、表面保護層を有していてもよい。

以上のように本発明ブタジエン化合物は種々の

組み合わせで使用することができる。これら電気絶縁性樹脂は単独で測定して $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積抵抗を有することが望ましい。より好ましいものとしてはポリエステル樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂である。以上のように本発明ブタジエン化合物は、バインダー樹脂に対する相溶性が高く、多種のバインダー樹脂を使用することができる。

また導電性支持体上に光導電層を形成してなる機能兼用型の感光体は、光導電性材料の微粒子をブタジエン化合物と樹脂バインダー^{樹脂}を溶解した溶液中に分散させ、これを導電性支持体上に塗布、乾燥して光導電層を形成に得られる。このときの光導電層の厚さは、3～30 μm 、好ましくは5～20 μm がよい。使用する光導電性材料の量が少なすぎると感度が悪く、多すぎると帯電性が悪くなったり、光導電層の強度が弱くなったりし、光導電層中の光導電性材料の量は、樹脂1重量部に対して0.01～2重量部、好ましくは0.05～1重量部がよく、ブタジエン化合物の割合は樹脂1重量

方法で容易に製造可能でそれを含む感光体は機能分離型としても機能兼用型としても使用でき、また種々の電荷発生材料及びバインダー樹脂との組み合わせが可能であり、場合によっては他の電荷輸送材料を加えることができる。したがって本発明ブタジエン化合物を含有する感光体はきわめて製造容易で使用範囲が広く且つ電子写真特性に優れ、繰り返し特性が優れている。

発明の効果

本発明化合物を用いて得られた感光体は、光疲労を効果的に抑制して残留電位の上昇がなく繰り返し複写においても感度が極めて安定しているものである。

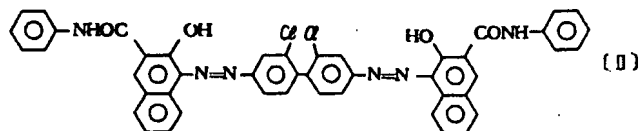
合成例（ブタジエン化合物(I)の合成）

2-クロルメチルチオフェン6.29g及び亜リン酸トリエチル9.45gを内温150℃で攪拌しながら4時間加熱した。ついで水流ポンプによる減圧下に過剰の亜リン酸トリエチルを留去し黄色の油状物であるホスホン酸エステル10.9gを得た。このホスホン酸エステル7.25g及びシンナ

ムアルデヒド 3.96 g をジメチルホルムアルデヒド 30 ml 中に溶解し、30～40℃に加熱しながら、ジメチルホルムアミド 70 ml 中にカリウム-ter オブトキシド 5 g を含む懸濁液を滴下した。その後室温で 15 分間攪拌した後、混合物を氷水 900 ml 上加え、稀塩酸で中和し、約 30 分後吸引濾過する。濾過生成物を水で洗浄し、真空乾燥することにより黄色の粉末 6.1 g (収率 96%) を得た。更に、n-ブタノールによる再結晶精製を行ない、融点 149～151℃の黄色結晶を得た。

(以下余白)

実施例 1. 下記化学式 (II) で表わされるクロロダ イアンプル-2 部、



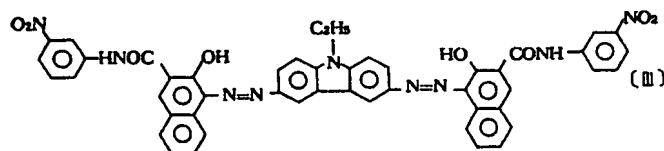
ポリエステル樹脂 1 部、メチルエチルケトン 100 部をボールミルポットに入れて 24 時間分散し、感光塗液を得た。これをアルミニウム基体上に塗布、乾燥し、厚さ 0.3 μm の電荷発生層を形成させた。この電荷発生層の上にブタジエン化合物 (I) を 10 部、ポリカーボネート樹脂 (バンライト K-1300 帝人化成製) を 10 部、テトラヒドロフラン 80 部に溶解させた塗布液を乾燥後の膜厚が 20 μm となるように塗布して電荷輸送層を形成させた。このようにして得られた感光体を感光体 A とする。

また感光体 B 及び C として、上記と同様の方法で同一構成のもの、但し電荷輸送層のブタジエン化合物 (I) の代わりにブタジエン化合物 (2) 及び (3) を含む感光体を作成した。

こうして作成した感光体 A, B, C を市販の電子写真複写機 (ミノルタカメラ製 EP-450Z) に組み込み、直流電圧 -6 KV を印加し、初期表面電位 (V_0) および V_0 が 1/2 の電位になるまでに要した露光量 ($E_{1/2}$ (lux·sec))、帯電後 1 秒間暗所に放置した後の電位の減衰率 (DDR (%))、残留電位 (V_R , (V)) を測定した。

実施例 2

感光体 D, E, F として実施例 1 の感光体 A と同様の方法で同一の構成のもの、ただし電荷発生層のクロロジアンプル-の代わりに下記化学式 (III) で表わされるジスアゾ顔料を含み、



電荷輸送層のブタジエン化合物 (I) の代わりにブタジエン化合物 (4), (6), (7) を夫々含む感光体 D, E, F を作成した。

実施例 1 と同様の方法で、こうして作成した感光体 D, E, F の $E_{1/2}$, DDR, V_R , V_0 を測定した。

実施例 3

銅フタロシアニン 50 部とテトラニトロ銅フタロシアニン 0.2 部を 98% 濃硫酸 500 部に十分攪拌しながら溶解させ、これを水 5000 部にあげ、銅フタロシアニンとテトラニトロ銅フタロシアニンの光導電性材料組成物を析出させた後、ろ過水洗し、減圧下 120℃で乾燥した。得られた組成物 10 部を熱硬化性アクリル樹脂 (アクリディック A405 大日本インキ製) 22.5 部、メラミン樹脂 (スーパーベッカミン J820 大日本インキ製) 7.5 部、ブタジエン化合物 (7) 1.5 部をメチルイソブチルケトン:セロソルブアセテート (1:1) の混合溶剤 70 部とともにボールミルポットに入れて 48 時間分散し、光導電性塗料を調整し、この塗料をアルミニウム基体上に約 15 μm となるように塗布し、乾燥して光導電層を形成させた。こうして得られた感光体を感光体 G とする。

また感光体 H, I, J として上記と同様の方法

で同一の構成のもの、但し電荷輸送層のプタジエン化合物(7)の代わりにプタジエン化合物(10), (11), (12)を夫々含む感光体を作成した。実施例1と同様の方法で但し直流電圧の印加電圧を6kVから7~10kVとして、こうして作成した感光体C, H, I, Jの $E_{1/2}$, DDR_1 , $\frac{V_0}{V_R}$, V_0 を測定した。

実施例1~3で得られた感光体A~Jの $E_{1/2}$, DDR_1 , V_R , $\frac{V_0}{V_R}$ の測定結果は第1表に示す通りである。

(以 下 余 白)

表 1

	V_0 (V)	$E_{1/2}$ (lux·sec)	DDR_1 (%)	V_R (V)
感光体A	-610	6.0	3.5	8
B	-625	4.8	4.0	5
C	-630	5.5	4.2	10
D	-630	3.8	3.8	8
E	-640	3.5	3.5	10
F	-635	4.3	4.0	7
G	+620	3.0	12.8	8
H	+610	3.5	14.0	10
I	+610	3.3	13.5	8
J	+615	3.2	11.7	10

いずれの感光体においても V_0 が大きく $E_{1/2}$, V_R が小さく、帯電能及び感度が高く残留電位が小さいことがわかる。

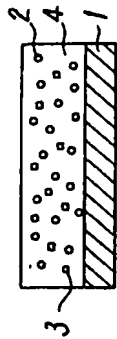
4. 図面の簡単な説明

第1図~第5図は本発明感光体の構造の模式図である。

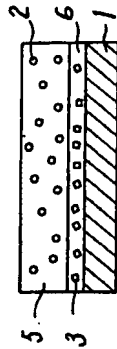
(1)…導電性基体、(2)…電荷輸送材料、(3)…光導電性材料、(4)…感光層、(5)…電荷輸送層、(6)…光導電層、(7)…表面保護層、(8)…中間層。

特許出願人 ミノルタカメラ株式会社

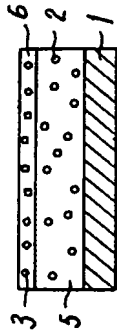
第 1 図



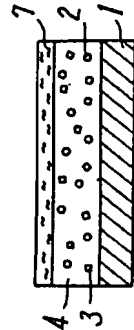
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

